

# 中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码: 100037

北京市阜成门外大街2号万通新世界广场8层  
中国国际贸易促进委员会专利商标事务所  
付建军

发文日期

申请号: 2004100072932



申请人: 株式会社日立制作所 日立金属株式会社, 新神戸电机株式会社

发明创造名称: 正极材料及其制造方法以及二次电池

## 第一次审查意见通知书

1. ☒ 应申请人提出的实审请求, 根据专利法第35条第1款的规定, 国家知识产权局对上述发明专利申请进行实质审查。

☐ 根据专利法第35条第2款的规定, 国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。

2. ☒ 申请人要求以在:

JP 专利局的申请日 2003年06月11日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日。

☒ 申请人已经提交了经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本。

☐ 申请人尚未提交经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本, 根据专利法第30条的规定视为未提出优先权要求。

3. ☐ 经审查, 申请人于:

年 月 日提交的 不符合实施细则第51条的规定;  
年 月 日提交的 不符合专利法第33条的规定;  
年 月 日提交的

4. 审查针对的申请文件:

☒ 原始申请文件。 ☐ 审查是针对下述申请文件的

申请日提交的原始申请文件的权利要求第	项、说明书第	页、附图第	页;
年 月 日提交的权利要求第	项、说明书第	页、附图第	页;
年 月 日提交的权利要求第	项、说明书第	页、附图第	页;
年 月 日提交的权利要求第	项、说明书第	页、附图第	页;
年 月 日提交的说明书摘要,	年 月	日提交的摘要附图。	

5. ☐ 本通知书是在未进行检索的情况下作出的。

☒ 本通知书是在进行了检索的情况下作出的。

☒ 本通知书引用下述对比文献(其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号	文件号或名称	公开日期(或抵触申请的申请日)
1.	JP 特开 2001-85006A	2001-3-30



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-085006

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/52

H01M 10/40

(21)Application number : 11-260094

(22)Date of filing : 14.09.1999

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(72)Inventor : NAKANO HIDEYUKI

SASAKI ITSUKI

ITO YUICHI

OKUDA NARUAKI

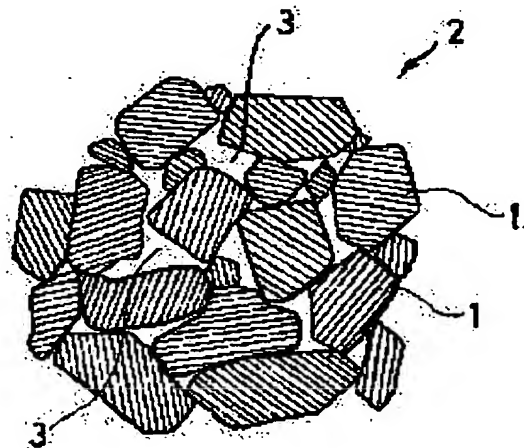
UKIYOU YOSHIO

(54) LITHIUM-NICKEL COMPOSITE OXIDE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE COMPOSITE OXIDE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery having a large discharging capacity and good cycle characteristics and manufacturable at a low cost by making proper the composition and particle structure of lithium nickel composite oxide used as positive electrode active material.

**SOLUTION:** Secondary particles having a mean particle size of 5-30  $\mu\text{m}$  are formed by coagulating the primary particles 1 having a mean particle size of 1-8  $\mu\text{m}$  expressed by the formula  $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ , where A is one or more of alkali metals excluding Li and alkali earth metals, M is one or more of Co, Mn, Cr, Fe, V, and Al, and conditions should be met such that  $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 < x - y \leq 1$ ,  $x + y \leq 1$ , and  $0 \leq z \leq 0.5$ , and the obtained lithium-nickel composite oxide in which the percentage of voids in the secondary particles 2 is 30% or less is used as positive electrode active material, and thereby a lithium secondary battery is established.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-85006

(P2001-85006A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	4/58
	4/02		4/02
	4/52		4/52
	10/40		10/40
			Z

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-260094

(22) 出願日 平成11年9月14日 (1999.9.14)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 佐々木 巖

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

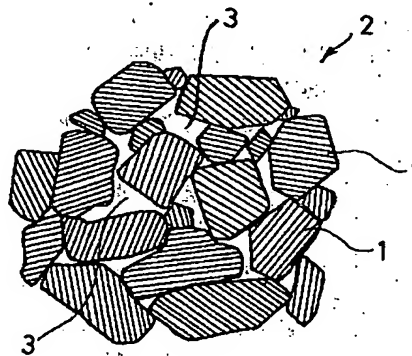
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物の組成および粒子構造を適正化することにより、安価であって、放電容量が大きくかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 組成式  $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  (A は、Li を除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; M は、Co、Mn、Cr、Fe、V、Al のうちから選ばれる1種以上;  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$ ;  $0 < x-y \leq 1$ ;  $x+y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 0.5$ ) で表され、平均粒径が  $1\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$  の1次粒子1が凝集して平均粒径が  $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  の2次粒子2を形成し、2次粒子2の空隙率が30%以下となるリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質として用いてリチウム二次電池を構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式  $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上;  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$ ;  $0 < x-y \leq 1$ ;  $x+y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 0.5$ ) で表され、平均粒径が  $1\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$  の1次粒子が凝集して平均粒径が  $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  の2次粒子を形成し、該2次粒子の空隙率が30%以下となるリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物。

【請求項2】 前記1次粒子の平均粒径は  $2\mu\text{m}$  より大きく、前記2次粒子の空隙率は1.0%以上20%以下である請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物。

【請求項3】 組成式  $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上;  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$ ;  $0 < x-y \leq 1$ ;  $x+y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 0.5$ ) で表され、平均粒径が  $1\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$  の1次粒子が凝集して平均粒径が  $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  の2次粒子を形成し、該2次粒子の空隙率が30%以下となるリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質として含むリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオンの吸蔵・離脱現象を利用したリチウム二次電池の正極活物質材料およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】 リチウム二次電池の正極活物質となるリチウム複合酸化物は、4V級の作動電圧が得られるものとして、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  がよく知られている。これらの中でも、合成の容易である、最も高い作動電圧が得られる等の理由から、現在では、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質に用いる二次電池が主流を占めている。

【0004】 ところが、 $\text{LiCoO}_2$  を構成する元素であるコバルトは、資源量として少なく極めて高価な元素であることから、リチウム二次電池のコストを押し上げる大きな要因となっている。したがって、例えばリチウム二次電池を電気自動車用の電源として用いるような場

合、大きな容量を必要とすることから、大量の正極活物質を用いなければならず、高価な $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質に用いたリチウム二次電池は実用化が非常に困難であると考えられる。

【0005】 この $\text{LiCoO}_2$ に代わって期待されるのが $\text{LiNiO}_2$ である。コバルトと比較して安価なニッケルを構成元素とすることから、コスト面で優れ、また、理論放電容量において $\text{LiCoO}_2$ に匹敵するという点から、実用的な大容量の電池を構成できるものとして期待されている。

【0006】 しかし、 $\text{LiNiO}_2$ を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、 $\text{LiNiO}_2$ 結晶構造の崩壊等の要因から、充放電サイクルを重ねるにつれて大きな容量低下を生じ、いわゆるサイクル特性の悪いものとなっていた。そこで、現在、サイクル特性の向上等のため、 $\text{LiNiO}_2$ の構成元素の一部を他元素で置換するといった組成面からの改良、粒子径の調整といった粒子構造面からの改良、充放電方法等の使用面からの改良等、種々の方面からの改良が検討されている。

【0007】  $\text{LiNiO}_2$ を基本組成とするリチウムニッケル複合酸化物は、一般に、微少粒径を有する1次粒子が凝集して2次粒子を形成しており、このような粒子構造を持つリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いている。粒子構造面からリチウムニッケル複合酸化物の特性改善を試みる技術として、例えば、特開平7-183047号公報、特開平9-129230号公報、特開平10-72219号公報等に示す技術が存在する。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記技術のいずれもが、リチウムニッケル複合酸化物の1次粒子を  $0.1 \sim 3\mu\text{m}$  という小さなものに規制する技術であり、リチウム二次電池のサイクル特性の改善に対しては、有効なものとなり得ていない。

【0009】 リチウムニッケル複合酸化物は、充放電に伴い大きな膨張・収縮を繰り返すことでその粒子構造を変化させる。つまり、大きな体積変化の結果、2次粒子内の1次粒子がその凝集を解かれ、2次粒子が微細化する。この2次粒子の微細化により活物質の電子伝導性が低下し、正極の内部抵抗が増加することでリチウム二次電池の容量が減少してしまう。

【0010】 本発明は、上記従来のリチウム二次電池のサイクル特性、特に正極活物質に起因するサイクル特性の問題を解決することを目的とし、正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物の組成および粒子構造を適正化することにより、安価であって、放電容量が大きくかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供することを課題としている。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明のリチウム二次電

10

20

30

40

50

3

池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物は、組成式  $Li_{x-y}A_yNi_{1-z}M_zO_2$  (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上;  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$ ;  $0 < x-y \leq 1$ ;  $x+y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 0.5$ ) で表され、平均粒径が  $1\mu m \sim 8\mu m$  の1次粒子が凝集して平均粒径が  $5\mu m \sim 30\mu m$  の2次粒子を形成し、該2次粒子の空隙率が30%以下となることを特徴とする。

【0012】つまり、本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、基本となる層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物  $LiNiO_2$  において、そのNiサイトの一部をCo等の他元素Mで置換し、または、Liサイトの一部をアルカリ金属等の他元素Aで置換することにより、まず結晶構造の強化を図っている。

【0013】そして、本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子が凝集して2次粒子を形成する粒子構造において、構成する1次粒子を、従来の微粒子に代え、比較的粒径の大きなものとしている。このことにより、充放電を繰り返すことによる2次粒子の微細化を抑制し、正極活物質としての電子伝導性の低下を防いでいる。

【0014】また、本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、2次粒子における空隙率を適切なものとするることにより、2次粒子自体の密度を高く保ち、また、2次粒子の粒子径を適切なものとするることにより、正極における活物質の充填密度を高く保つことを可能としている。

【0015】これらの結果、安価なリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた場合であっても、放電容量が大きく、かつ、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することができる。

【0016】次に、本発明のリチウム二次電池は、組成式  $Li_{x-y}A_yNi_{1-z}M_zO_2$  (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上;  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$ ;  $0 < x-y \leq 1$ ;  $x+y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 0.5$ ) で表され、平均粒径が  $1\mu m \sim 8\mu m$  の1次粒子が凝集して平均粒径が  $5\mu m \sim 30\mu m$  の2次粒子を形成し、該2次粒子の空隙率が30%以下となるリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質として含むことを特徴とする。

【0017】つまり、上記本発明のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含むリチウム二次電池であり、このリチウムニッケル複合酸化物を用いることで、本発明のリチウム二次電池は、安価で、放電容量が大きく、かつ、サイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明のリチウム二次電池

4

正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物およびそれを用いたリチウム二次電池の実施形態について説明する。

【0019】<リチウムニッケル複合酸化物> 本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、組成式  $Li_{x-y}A_yNi_{1-z}M_zO_2$  (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上;  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$ ;  $0 < x-y \leq 1$ ;  $x+y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 0.5$ ) で表される。基本組成である  $LiNiO_2$  で表されるもののNiサイトの一部をMで置換した組成式  $LiNi_{1-z}M_zO_2$  で表されるもの、Niサイトの一部を2種のMで置換した  $LiNi_{1-z}M_{1z}M_{2z}O_2$  ( $z_1+z_2=z$ ) で表されるもの、Liサイトの一部をAで置換した  $Li_{x-y}A_yNiO_2$  で表されるもの等を含む。

【0020】リチウムニッケル複合酸化物中のLiの存在割合、つまりLiサイトをAで置換していない場合における組成式中のxの値は、 $0 < x \leq 1$  とする。金属リチウム等の予めリチウムが存在する負極活物質を用いた負極と組み合わせる場合は、xはいずれの値としても良い。炭素材料等のリチウムを含有していない負極活物質を用いる負極と組み合わせる場合は、xが1に近い値となることが望ましい。なお、 $x > 1$  の場合は、NiサイトにもLiが置換することとなり、正極活物質としての容量が低下するため、 $x \leq 1$  とする。Liサイトの一部を置換した場合  $0 < x-y \leq 1$  とする必要がある、LiとAのとの合計、つまりLiサイトを占める割合  $x+y$  は、上記理由により  $x+y \leq 1$  とする。

【0021】Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上であるAによるLiサイトの置換は、Liの離脱による結晶構造の崩壊を抑制することを目的とする。層状岩塩構造においては、Liからなる層は、O(酸素)からなる層の間に存在する。Li層からLiの離脱した場合、その両側の酸素層の静電斥力により結晶構造が崩壊しようとする。そこで、Liより嵩高いアルカリ金属、アルカリ土類金属でLiサイトの一部を置換することにより、酸素層間の静電斥力を弱めると同時に酸素層間を繋ぐ支柱の役割を果たさせることで、結晶構造の崩壊を抑制するものとなっている。

【0022】ただし、AによるLiサイトの置換割合が大きすぎると、電池反応に寄与するLiが減少し過ぎるため、Aによる置換割合、つまり組成式中のyの値は、 $y \leq 0.2$  とする。

【0023】MによるNiサイトの置換は、主に、相転移の抑制作用による結晶構造の安定化を図ったものである。つまり、化学量論組成の  $LiNiO_2$  では、Liの離脱量に依存して結晶構造が六方晶系から単斜晶系へ相転移するが、他元素を少量添加してNiサイトを置換することで、この相転移が抑制されるという作用である。置換元素Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのう

ちから選ばれるものであるが、それらの中でも、酸化還元電位を上げる効果があることから、Coを選択するのが望ましい。また、Coには、元素置換による容量低下を抑えたとともに、得られる複合酸化物 $Li(Co, Ni)O_2$ は全固溶型であり、岩塩型構造の副相の生成が少なく、結晶性の低下を最小限にとどめるという利点もあるからである。また、Alによる置換は、酸素放出に伴う活物質の分解反応を抑え、熱安定性を向上させるとともに、電子伝導性を増加させ、レート特性および放電容量を向上させるという効果もあることから、 $Li_{1-x}Ni_{1-x}Co_{2x}Al_{1-2x}O_2$ の組成を有するリチウムニッケル複合酸化物とすることができる。

【0024】NiサイトをMで置換させる割合、つまり組成式中のzの値は、 $z \leq 0.5$ とする。0.5を超える場合は、層状岩塩構造のものだけでなく、スピネル構造等の第2の相が生成するからである。サイクル特性、放電容量等の特性により優れる範囲は、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ となる。また、Alで置換する場合は、正極の容量低下をもたらすため、その置換割合を $z \leq 0.2$ とするのが望ましい。

【0025】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、層状岩塩構造であり、その結晶性が高いことが望ましい。層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物は、その製造過程で、いわゆる岩塩ドメインと呼ばれる立方岩塩構造の副相が生成する。粉末X線回折分析によれば、(003)面の回折ピークは規則配列層状岩塩構造の固有のものであるのに対して、(104)面の回折ピークは、層状岩塩構造と立方岩塩構造の両者の回折によって得られる。したがって、(003)面の回折線の強度 $I_{003}$ と(104)面の回折線の強度 $I_{104}$ との比 $I_{003}/I_{104}$ を測定すれば、立方岩塩構造の含有割合を推定することができる。つまり、 $I_{003}/I_{104}$ の値が大きくなれば層状岩塩構造の単一相に近づき、小さくなれば立方岩塩構造の存在割合が大きくなる。本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、層状岩塩構造中の立方岩塩構造の含有割合を規定し、この回折線の強度比 $I_{003}/I_{104}$ が1.3以上2.0以下となるものとすることが望ましい。

【0026】本発明のリチウムニッケル複合酸化物において、その粒子構造を模式的に表せば、図1のようになる。図1は、1つの2次粒子を示している。この2次粒子2は、1次粒子1が凝集することによって形成されている。そして、1次粒子1は隙間なく密着しているわけではなく、2次粒子2は、空隙3を有している。なお、1次粒子1は、単結晶に近い状態となっており、図の斜線は、その結晶方位を概念的に示している。

【0027】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子の粒子径をこれまでより比較的大きいものとしている。充放電に伴い、2次粒子が崩壊する場合、1次粒子の粒界で分離する。1次粒子が小さい場合、2次粒

子は微細化し、2次粒子の中心付近に存在した1次粒子は、2次粒子外との電子伝導を絶たれる度合いが大きい。しかし、1次粒子が大きい場合は、2次粒子の微細化を避けることができ、2次粒子の中心部に存在する1次粒子であっても、2次粒子外との電子伝導を絶たれる度合いが小さい。したがって、充放電の繰り返しによっても正極自体の電子伝導性を良好に保つことができ、電池の内部抵抗の増加を抑制することが可能となり、リチウム二次電池のサイクル特性を良好なものとすることができる。

【0028】実験で明らかとなったことであるが、本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、1次粒子をその平均粒径で $1\mu m \sim 8\mu m$ とすることが、そのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池のサイクル特性を良好なものとする。なお、よりサイクル特性の良好となる範囲は、平均粒径で $2\mu m$ を超える範囲であり、最も良好となる範囲は、平均粒径で $3\mu m \sim 5\mu m$ となる範囲である。

【0029】2次粒子の空隙率とは、本来、2次粒子の見かけ上の体積のうちに占める空隙の体積の割合(百分率)をいうが、本明細書中においては、2次粒子の断面における1次粒子の存在部分と空隙の部分との面積比から測定した2次元値を採用している。空隙率は1次粒子の粒子径と微妙に関連し、1次粒子の粒子径が大きくなるに連れて大きくなる傾向にある。上記範囲の1次粒子径に関連して、本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、空隙率を30%以下とする。また、空隙率が大きすぎると、リチウムニッケル複合酸化物自体の密度低下となり、電池容量が減少しすぎることからも、空隙率を30%以下とすることが望ましい。なお、サイクル特性がより良好となる範囲として、10%以上20%以下とすることが望ましい。

【0030】2次粒子の粒子径も、上記1次粒子の粒子径に微妙に関連し、1次粒子の粒子径が大きくなれば2次粒子の粒子径も大きくなる傾向にある。上記範囲の1次粒子径に関連して、本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、2次粒子径をその平均粒径で $5\mu m \sim 30\mu m$ とする。2次粒子径が大きすぎると、正極における活物質の充填密度が減少しすぎ、リチウム二次電池の容量が小さくなる。また、2次粒子径が小さすぎると、正極活物質を結着する結着剤の量が増加し、正極の通電抵抗が増加することによってリチウム二次電池の容量が小さくなる。容量の大きなリチウム二次電池とするためにも、2次粒子径を上記範囲とすることが望ましい。また、反応有効面積を最大にするという理由から、2次粒子の形状は、球状もしくは楕円球状であることが望ましい。

【0031】なお、1次粒子径については、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察により測定した値を、2次粒子の平均粒径はレーザー回折法によって求めた値を採用

7

している。また、2次粒子の空隙率は、樹脂に埋め込んだリチウムニッケル複合酸化物の断面をSEMにより観察した値を採用している。

【0032】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではなく、既に公知の製造方法によって製造すれば良い。以下に、製造方法の一例として、組成式 $Li_xNi_{1-x}M_zO_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物の製造方法を掲げる。

【0033】まず、硝酸ニッケルとMを陽イオンとする硝酸塩とをNiとMとがモル比で $1-z:z$ となる割合で混合して溶解させた水溶液を、40～80℃の温度に加熱する。次いでこの水溶液を攪拌しつつ、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pHが8.5～11.5となるように調整して、ニッケルとMとの複合水酸化物を共沈させる。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを、(Ni+M)とLiとがモル比で1:1となるような割合で混合し、この混合物を、大気中あるいは酸素気流中、700～1000℃の温度下、2～15時間焼成する。このような方法によって、組成式 $Li_xNi_{1-x}M_zO_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を合成することができる。

【0034】上記方法によって合成する場合、リチウムニッケル複合酸化物の1次粒子の粒子径は、主に複合水酸化物を共沈させる際のpH調整によって変更することができる。pH値が小さい程1次粒子径は小さく、pH値が大きいほど1次粒子径は大きいものとなる。また、複合酸化物共沈の際の水溶液の温度も1次粒子径に影響し、その温度が高いほど1次粒子径は大きなものとなる。上記方法によれば、2次粒子径は、1次粒子径に関連して決定されるが、必要に応じて公知の手段を用いて粉砕あるいは分級し、所望の2次粒子径のものを得ることもできる。

【0035】〈リチウム二次電池〉本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含むリチウム二次電池である。以下に本発明のリチウム二次電池の一実施形態について説明する。なお、本発明のリチウム二次電池は、この実施形態に限定されるものではなく、正極活物質として含まれるリチウムニッケル複合酸化物を除き、既に公知の構成要素を組み合わせるものであれば良い。一般に、リチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを主要構成要素として構成される。本リチウム二次電池においてもこの一般的な構成に従えば良い。

【0036】正極は、正極活物質となる上記リチウムニッケル複合酸化物の粉状体に導電材および結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものをを用いることができる。導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラッ

8

ク、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0037】なお、本発明のリチウム二次電池では、正極活物質として上記本発明のリチウムニッケル複合酸化物のみを用いる態様だけでなく、所望の特性のリチウム二次電池を得るために、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物等の既に公知の活物質材料と複合化させた複合活物質材料を正極活物質として用いる態様とすることも可能である。

【0038】負極活物質には、金属リチウム、リチウム合金等を用いることができる。これら金属リチウム等を負極に用いる場合、繰り返される充放電により負極表面へのデンドライトの析出の可能性があるため、二次電池の安全性が懸念される。このため、負極活物質には、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を用いるのが望ましい。用いることができる炭素材料には、天然黒鉛、球状あるいは繊維状の人工黒鉛、難黒鉛化性炭素、および、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の易黒鉛化性炭素の粉状体を挙げることができる。負極活物質となる炭素材料にはそれぞれの利点があり、作製しようとするリチウム二次電池の特性に応じて選択すればよい。

【0039】これらのもののうち、天然および人工の黒鉛は、真密度が高くまた導電性に優れるため、容量が大きく(エネルギー密度の高い)、パワー特性の良好なリチウム二次電池を構成できるという利点がある。この利点を活かしたリチウム二次電池を作製する場合、用いる黒鉛は、結晶性の高いことが望ましく、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.4Å以下であり、c軸方向の結晶子厚み $L_c$ が1000Å以上のものをを用いるのがよい。なお、人工黒鉛は、例えば、易黒鉛化性炭素を2800℃以上の高温で熱処理して製造することができる。この場合の原料となる易黒鉛化性炭素には、コークス、ピッチ類を400℃前後で加熱する過程で得られる光学異方性の小球体(メソカーボンマイクロビーズ:MCMB)等を挙げることができる。

【0040】易黒鉛化性炭素は、一般に石油や石炭から得られるタールピッチを原料としたもので、コークス、MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維等が挙げられる。また、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体をも用いることができる。易黒鉛化性炭素は、安価な炭素材料であるため、コスト面で優れたリチウム二次電池を構成できる負極活物質となり得る。これらの中でも、コークスは低コストであり比較的



容量も大きいという利点があり、この点を考慮すれば、コークスを用いるのが望ましい。コークスを用いる場合には、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.4Å以上であり、c軸方向の結晶子厚み $L_c$ が30Å以下のものを用いるのがよい。

【0041】難黒鉛化性炭素とは、いわゆるハードカーボンと呼ばれるもので、ガラス状炭素に代表される非晶質に近い構造をもつ炭素材料である。一般的に熱硬化性樹脂を炭素化して得られる材料であり、熱処理温度を高くしても黒鉛構造が発達しない材料である。難黒鉛化性炭素には安全性が高く、比較的低コストであるという利点があり、この点を考慮すれば、難黒鉛化性炭素を負極活物質として用いるのが望ましい。具体的には、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体等を用いることができる。より望ましくは、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.6Å以上であり、c軸方向の結晶子厚み $L_c$ が100Å以下のものを用いるのがよい。

【0042】上記、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素等は、1種のを単独で用いることもでき、また、2種以上を混合して用いることもできる。2種以上を混合させる態様としては、例えば、過充電時の安全性を確保しつつ、正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物に吸蔵・放出されるリチウム量を制限してサイクル特性をより良好なものとする目的で、黒鉛と難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素等の黒鉛化の進んでいない炭素材料とを混合物する場合は例示できる。なお、黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を負極活物質に用いる場合、両者の混合比は、サイクル特性と放電容量とのバランスにより決定すればよい。

【0043】負極活物質に炭素材料を用いる場合、負極は、この炭素材料の粉状体に結着剤を混合し、必要に応じて適当な溶剤を加えて、ペースト状の負極合材としたものを、正極同様、銅等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後必要に応じてプレス等にて負極合材の密度を高めることによって形成する。結着剤としては、正極同様、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0044】正極と負極の間に挟装されるセパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。また非水電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、

塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 $LiI$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等のリチウム塩を用いることができる。

【0045】以上のもので構成されるリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型、コイン型、カード型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、そして正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉してリチウム電池を完成することができる。

【0046】

【実施例】上記実施形態に基づき、種々の1次粒径、2次粒径および空隙率をもつリチウムニッケル複合酸化物を合成した。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物の粒子構造を測定した後、これらを正極活物質として用いたそれぞれのリチウム二次電池を作製し、それぞれの二次電池に対して充放電サイクル試験を行い、それぞれの二次電池のサイクル特性について評価した。以下、これらについて説明する。

【0047】〈実施例1〉1Mの $Ni(NO_3)_2$ 水溶液と、1Mの $Co(NO_3)_2$ 水溶液とを、モル比で $Ni:Co=85:15$ となるように混合した混合水溶液を調製した。この混合水溶液を4.0℃に加熱し、その温度を保持した。この加熱した混合水溶液に、 $pH=8.5$ となるまで、1Mの $NaOH$ 水溶液を滴下し、組成が $Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)_2$ となるニッケルコバルト複合水酸化物を共沈させた。共沈してられた複合水酸化物を水洗、乾燥した後、この複合水酸化物と $Li(CO_3)_2$ とを、モル比で $(Ni+Co):Li=1:1$ となるように秤量し、窒化ケイ素製ボールミルでエタノール湿式混合した。次いでこの混合物を、酸素気流中、900℃の温度下、10時間熱処理して、組成式 $LiNi_{0.85}Co_{0.15}O_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を合成した。このリチウムニッケル複合酸化物を実施例1のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0048】〈実施例2～実施例5〉上記実施例1の場合と同様の工程を経て合成したリチウムニッケル複合酸化物であるが、共沈させる際の $pH$ 調整をそれぞれ9.0、10.0、11.0、11.5として得たニッケルコバルト複合水酸化物から合成した、実施例1のものと同じ組成のリチウムニッケル複合酸化物である。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を、実施例2～実施例5のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0049】〈実施例6～10〉上記実施例1の場合と同様の工程を経て合成したリチウムニッケル複合酸化物であるが、共沈させる際の水溶液の温度を80℃に保持

11

し、共沈させる際のpH調整をそれぞれ8.5、9.0、10.0、11.0、11.5として得たニッケルコバルト複合水酸化物から合成した、実施例1のものと同一組成のリチウムニッケル複合酸化物である。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を、実施例6～実施例10のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0050】〈比較例1～比較例4〉上記実施例1の場合と同様の工程を経て合成したリチウムニッケル複合酸化物であるが、共沈させる際の水溶液の温度を40℃に保持し、共沈させる際のpH調整をそれぞれ8.0、12.0として得たニッケルコバルト複合水酸化物から合成することで、実施例1のものと同一組成のリチウムニッケル複合酸化物を得た。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を、比較例1、比較例2のリチウムニッケル複合酸化物とした。また、共沈させる際の水溶液の温度を80℃に保持し、共沈させる際のpH調整をそれぞれ8.0、12.0として得たニッケルコバルト複合水酸化物から合成することで、実施例1のものと同一組成のリチウムニッケル複合酸化物を得た。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を、比較例3、比較例4のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0051】〈粒子構造等の測定〉上記実施例1～実施例10および比較例1～比較例4のリチウムニッケル複合酸化物の、1次粒子の平均粒径、2次粒子の平均粒径、2次粒子の空隙率、並びにX線回折による回折線の強度比 $I_{003}/I_{104}$ を測定した。測定は、上記実施形態の項にて説明した方法で行った。測定結果を、下記表1に示す。

【0052】〈リチウム二次電池の作製〉上記実施例および比較例のそれぞれのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を作製した。

【0053】正極は、それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とし、まず、これに導電材としてアセチレンブラックと結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で85:5:1.0となるように混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを加えて、ペースト状の正極合材を得、この正極合材を厚さ20 $\mu$ mのアルミ箔製の正極集電体の両面に塗布、乾燥して、目付量が両面で16mg/cm<sup>2</sup>となるようにした後、正極合材密度が2.5g/cm<sup>3</sup>となるようにロールプレスして、シ-

12

ト状のものを作製した。

【0054】負極は、黒鉛化メソフェーズ小球体(MCMB25-28:大阪瓦斯製)を負極活物質とし、まず、これに結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で95:5となるように混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを加えて、ペースト状の負極合材を得、この負極合材を厚さ15 $\mu$ mの銅箔製の負極集電体の両面に塗布、乾燥して、目付量が両面で10mg/cm<sup>2</sup>となるようにした後、負極合材密度が1.3g/cm<sup>3</sup>となるようにロールプレスして、シート状のものを作製した。

【0055】正極シートおよび負極シートをそれぞれ所定の大きさに裁断し、ポリエチレン製のセパレータを介して捲回して電極体を作製し、次いでこの電極体を非水電解液とともに18650型電池ケースに挿設して電池を完成させた。なお非水電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合した混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度で溶解させたものを用いた。

【0056】なお、実施例1のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池を、実施例1のリチウム二次電池とし、以下同様に、それぞれ実施例2～10、比較例1～4のリチウム二次電池とした。

【0057】〈充放サイクル試験〉上記実施例および比較例のそれぞれのリチウム二次電池に対して、充放電サイクル試験を行ってサイクル特性を調べた。充放電サイクル試験の条件は、リチウム二次電池の実使用温度範囲の上限と目される60℃の環境温度下、充電終止電圧4.1Vまで1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電を行い、10分間の休止を挟み、放電終止電圧3.0Vまで1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電を行い、その後10分間休止させることを1サイクルとし、これを500サイクルまで繰り返すものとした。

【0058】1サイクル目の放電容量に対する500サイクル目の放電容量の百分率を求め、これを容量維持率とした。実施例および比較例のそれぞれのリチウム二次電池の容量維持率を下記表1に示す。

【0059】

【表1】

40

	水酸化物共沈条件		リチウムニッケル複合酸化物粒子構造等				リチウム二次電池 容量維持率 (%)
	温度 (℃)	pH	1次粒子 平均粒径 (μm)	2次粒子 平均粒径 (μm)	2次粒子 空隙率 (%)	X線強度比 $I_{003}/I_{104}$	
実施例 1	40	8.5	1.1	5.3	5.6	1.5	76
実施例 2	40	9.0	1.3	7.1	9.8	1.6	82
実施例 3	40	10.0	2.3	16.4	13.6	1.5	83
実施例 4	40	11.0	4.7	23.1	15.6	1.6	85
実施例 5	40	11.5	7.6	29.6	23.6	1.6	82
実施例 6	80	8.5	1.1	6.2	5.8	1.6	75
実施例 7	80	9.0	2.4	15.8	11.2	1.7	84
実施例 8	80	10.0	3.1	19.8	11.8	1.5	86
実施例 9	80	11.0	7.2	21.6	13.6	1.6	83
実施例 10	80	11.5	7.9	26.5	21.5	1.6	80
比較例 1	40	8.0	0.7	4.6	4.3	1.5	41
比較例 2	40	12.0	8.3	31.8	30.6	1.6	50
比較例 3	80	8.0	0.9	4.9	5.3	1.6	52
比較例 4	80	12.0	10.6	33.4	35.1	1.6	63

【0060】〈評価〉上記表1から明らかなように、実施例1～実施例10のリチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子の平均粒径、2次粒子の平均粒径、2次粒子の空隙率のいずれもが、上記実施形態の項で説明した適切な範囲のものとなっており、実施例1～実施例10のリチウム二次電池は、比較例1～4のリチウム二次電池と比較して、いずれも容量維持率において高い値を示し、良好なサイクル特性を有することが確認できる。

【0061】また、実施例1～10のリチウム二次電池\*50

\*のなかでも、実施例3、実施例4、実施例7～9のものはより容量維持率が高く、1次粒子の平均粒径が2μmより大きく、2次粒子の空隙率は10%以上20%以下となる場合によりサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできるリチウムニッケル複合酸化物であることが確認できる。

【0062】

【発明の効果】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、その組成および粒子構造を適正化した上記態様のリ

チウムニッケル複合酸化物であり、そのような態様リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、安価であって、放電容量が大きくかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

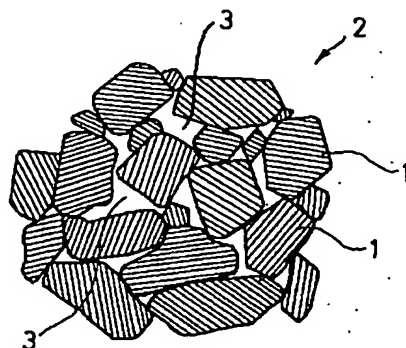
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウムニッケル複合酸化物の粒子構造を模式的に示す。

【符号の説明】

1：1次粒子 2：2次粒子 3：空隙

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 勇一  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 奥田 匠昭  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 右京 良雄  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB05 BC01 BD00  
BD02 BD03  
5H014 AA01 EE10 HH00 HH01 HH02  
HH06  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03  
AM04 AM05 AM07 DJ16 HJ02  
HJ05 HJ09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**